

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5189931号  
(P5189931)

(45) 発行日 平成25年4月24日(2013.4.24)

(24) 登録日 平成25年2月1日(2013.2.1)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>G03G</b>	<b>9/087</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	381
<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	331
			G03G	9/08	311

請求項の数 7 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2008-217232 (P2008-217232)	(73) 特許権者	000000918
(22) 出願日	平成20年8月26日 (2008.8.26)		花王株式会社
(65) 公開番号	特開2010-54619 (P2010-54619A)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(43) 公開日	平成22年3月11日 (2010.3.11)		〇号
審査請求日	平成23年6月14日 (2011.6.14)	(74) 代理人	100078732
			弁理士 大谷 保
		(74) 代理人	100081765
			弁理士 東平 正道
		(74) 代理人	100089185
			弁理士 片岡 誠
		(74) 代理人	100119666
			弁理士 平澤 賢一
		(72) 発明者	白井 英治
			和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株
			式会社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルを予め溶融混合して含有する溶融混合ポリエステル水系分散液を凝集及び合一させて得られるポリエステルを結着樹脂として含むトナーであり、該結晶性ポリエステルが炭素数2～8の脂肪族ジオールを70モル%以上含有したアルコール成分と芳香族ジカルボン酸を50モル%以上含有したカルボン酸成分とを縮重合させて得られるものであり、

上記溶融混合ポリエステル中の結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルとの重量比が30/70～58/42である、電子写真用トナー。

【請求項2】

コア部が、結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルを予め溶融混合して含有する溶融混合ポリエステルの水系分散液を凝集させて得られるものであって、該結晶性ポリエステルが炭素数2～8の脂肪族ジオールを70モル%以上含有したアルコール成分と芳香族ジカルボン酸を50モル%以上含有したカルボン酸成分とを縮重合させて得られるものであり、上記溶融混合ポリエステル中の結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルとの重量比が30/70～58/42であり、シェル部が、非晶質ポリエステルである、コアシェル樹脂粒子を結着樹脂として含む電子写真用トナー。

【請求項3】

前記結晶性ポリエステルの融点が、70～120である、請求項1又は2に記載の電子写真用トナー。

## 【請求項 4】

前記アルコール成分が、 $\alpha$ -直鎖アルカンジオールを50モル%以上含有する、請求項1～3のいずれかに記載の電子写真用トナー。

## 【請求項 5】

前記アルコール成分が1,6-ヘキサジオールを含み、前記カルボン酸成分と前記アルコール成分との合計モル数中、芳香族ジカルボン酸と1,6-ヘキサジオールとの合計モル数が75～95モル%である、請求項1～4のいずれかに記載の電子写真用トナー。

## 【請求項 6】

前記芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸である、請求項1～5のいずれかに記載の電子写真用トナー。

10

## 【請求項 7】

下記工程1'～工程3'を含む、電子写真用トナー用結着樹脂の製造方法。

工程1'：炭素数2～8の脂肪族ジオールを70モル%以上含有したアルコール成分と芳香族ジカルボン酸を50モル%以上含有したカルボン酸成分とを縮重合させてなる結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルの、重量比が30/70～58/42となるように予め溶融混合して含有する溶融混合ポリエステルとし、該溶融混合ポリエステルの水系分散液を凝集させて樹脂粒子Aの水系分散液を得る工程、

工程2'：工程1'で得られた樹脂粒子Aの水系分散液と非晶質ポリエステルの水系分散液とを混合し、凝集させて樹脂粒子Bの水系分散液を得る工程、

20

工程3'：工程2'で得られた樹脂粒子Bを合一させる工程

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は電子写真法、静電記録法、静電印刷法等に用いられる電子写真用トナー、及びトナー用結着樹脂の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、高画質化の追求から、定着性、保存性及び帯電安定性等に優れたトナーの開発が望まれている。

30

低温定着が可能であるとともに帯電性を有するトナーとしては、結晶性ポリエステルの表面層を無定形高分子で被覆したものを含む結着樹脂を用いたトナーが開示されている（特許文献1）。また、微粒子間の融着を起こす工程を含む乳化凝集法により定着性の向上を図ったトナー（特許文献2）、ポリエステルの水に分散させ溶解低粘度化した微粒子を結着樹脂に用いることにより定着性や長期保存性の向上を図ったトナー（特許文献3）が開示されている。

また、トナーの結着樹脂として用いられる結晶性ポリエステルは低温定着性が優れており、非晶質樹脂中に微分散させることによって、高い効果を発揮することができる。さらに、トナーには小粒径化が求められていることにもない、微粒子からトナー化する乳化凝集法が着目されている。

40

しかしながら、乳化凝集法は、混合のシェアがかかり難く、結晶性ポリエステルの非晶質樹脂中に微分散させるのが困難である。

## 【0003】

【特許文献1】特開2004-191927号公報

【特許文献2】特開2007-248666号公報

【特許文献3】特開2005-128176号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

本発明の課題は、保存安定性及び帯電安定性に優れた電子写真用トナーを提供すること

50

である。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、下記の電子写真用トナー及び電子写真用トナー用結着樹脂の製造方法を提供する。

(1) 結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルを含有する混合ポリエステルの水系分散液を凝集及び合一させて得られるポリエステルの結着樹脂として含むトナーであり、該結晶性ポリエステルが炭素数2～8の脂肪族ジオールを70モル%以上含有したアルコール成分と芳香族ジカルボン酸を50モル%以上含有したカルボン酸成分とを縮重合させて得られるものである、電子写真用トナー。

10

(2) コア部が、結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルを含有する混合ポリエステルの水系分散液を凝集させて得られるものであって、該結晶性ポリエステルが炭素数2～8の脂肪族ジオールを70モル%以上含有したアルコール成分と芳香族ジカルボン酸を50モル%以上含有したカルボン酸成分とを縮重合させて得られるものであり、シェル部が、非晶質ポリエステルである、コアシェル樹脂粒子を結着樹脂として含む電子写真用トナー。

【0006】

(3) 下記工程1'～工程3'を含む、電子写真用トナー用結着樹脂の製造方法。

工程1'：炭素数2～8の脂肪族ジオールを70モル%以上含有したアルコール成分と芳香族ジカルボン酸を50モル%以上含有したカルボン酸成分とを縮重合させてなる結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルを含有する混合ポリエステルの水系分散液を凝集させて樹脂粒子Aの水系分散液を得る工程、

20

工程2'：工程1'で得られた樹脂粒子Aの水系分散液と非晶質ポリエステルの水系分散液とを混合し、凝集させて樹脂粒子Bの水系分散液を得る工程、

工程3'：工程2'で得られた樹脂粒子Bを合一させる工程

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、保存安定性及び帯電安定性に優れる電子写真用トナーを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0008】

[結着樹脂]

本発明の電子写真用トナーは、結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルの結着樹脂として含有するものである。

本発明において、結晶性ポリエステルとは、軟化点と吸熱の最大ピーク温度の比(軟化点( )/ピーク温度( ))が0.6～1.3、好ましくは0.9～1.2、より好ましくは1より大きく1.2以下である樹脂をいう。

また非晶質ポリエステルとは、軟化点と吸熱の最大ピーク温度の比(軟化点( )/ピーク温度( ))が1.3より大きく4以下、好ましくは1.5～3である樹脂をいう。

なお、本発明において、ポリエステルという場合は、結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルの両方を意味する。

40

【0009】

(結晶性ポリエステル)

本発明における結晶性ポリエステルは、炭素数2～8の脂肪族ジオールを70モル%以上含有したアルコール成分と芳香族ジカルボン酸を50モル%以上含有したカルボン酸成分とを縮重合させて得られる樹脂である。

本発明は、特定の結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルの混合ポリエステルを含む水系分散液を凝集及び合一させる乳化凝集法(以下、単に乳化凝集法ともいう)により、保存安定性及び帯電安定性に優れる電子写真用トナーを得ることができる。

これは、比較的鎖長が短い炭素数2～8の脂肪族ジオールを70モル%以上含有したア

50

ルコール成分と芳香族ジカルボン酸を50モル%以上含有したカルボン酸成分とを用いた結晶性ポリエステルと、非晶質ポリエステルとの混合ポリエステルの乳化凝集させることで、該結晶性ポリエステルが、非晶質ポリエステル中に超微細に分散させることができるためと考えられる。

#### 【0010】

炭素数2～8の脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、及び1,4-ブテンジオール等が挙げられ、結晶性ポリエステルの分散性を高めることで、トナーの保存安定性及び帯電安定性(以下、単に保存安定性及び帯電安定性ともいう)に優れる観点から、直鎖アルカンジオールが好ましく、1,6-ヘキサジオールがより好ましい。

10

炭素数2～8の脂肪族ジオール、好ましくは直鎖アルカンジオールの含有量は、前記観点から、アルコール成分中、70モル%以上、好ましくは80～100モル%、より好ましくは90～100モル%である。特に、1種の脂肪族ジオール、なかでも1,6-ヘキサジオールが、アルコール成分中、好ましくは50モル%以上、より好ましくは60～100モル%含有されていることが望ましい。

#### 【0011】

アルコール成分に含有され得る炭素数2～8の脂肪族ジオール以外の多価アルコール成分としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリオキシプロピレン付加物、及び2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリオキシエチレン付加物等のビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物等の芳香族ジオール;グリセリン、ペンタエリスリトール、及びトリメチロールプロパン等の3価以上のアルコールが挙げられる。

20

#### 【0012】

カルボン酸成分に含まれる芳香族ジカルボン酸の含有量は、カルボン酸成分中、50モル%以上、好ましくは70～100モル%、より好ましくは90～100モル%である。

なお、本発明で用いられる芳香族ジカルボン酸としては、縮合反応により芳香族ジカルボン酸由来の構成単位と同じ構成単位となり得る、芳香族ジカルボン酸の誘導体も含まれる。例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸及びこれらの酸の無水物、並びにそれらのアルキル(炭素数1～3)エステルが好ましく挙げられる。

30

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、及びイソプロピル基が挙げられる。これらの中ではテレフタル酸又はそのアルキル(炭素数1～3)エステルが、帯電安定性及び低温定着性の観点から好ましい。

#### 【0013】

カルボン酸成分に含有され得る芳香族ジカルボン酸化合物以外の多価カルボン酸化合物としては、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、n-ドデシルコハク酸、及びn-ドデセニルコハク酸等の脂肪族ジカルボン酸;シクロヘキサジオール等の脂環式ジカルボン酸;トリメリット酸、ピロメリット酸等の3価以上の多価カルボン酸、これらの酸の無水物、及び酸のアルキル(炭素数1～3)エステル等が挙げられる。

40

#### 【0014】

さらに、分子量調整等の観点から、1価のアルコールや1価のカルボン酸化合物が、アルコール成分及び/又はカルボン酸成分に、本発明の効果を損なわない範囲で適宜含有されていてもよい。

結晶性ポリエステルの構成する元となるカルボン酸成分とアルコール成分との合計モル数中、芳香族ジカルボン酸と1,6-ヘキサジオールとの合計モル%は、結晶性ポリエステルの分散性を高めることで、保存安定性及び帯電安定性に優れる観点から、好ましくは75～95モル%、より好ましくは75～85モル%である。

結晶性ポリエステルにおけるカルボン酸成分とアルコール成分とのモル比(カルボン酸

50

成分/アルコール成分)は、結晶性ポリエステルの高分子量化を図る際には、カルボン酸成分よりもアルコール成分が多い方が好ましい。さらに真空反応時、アルコール成分の留去によりポリエステルの分子量を容易に調整できる観点からは、0.9以上1未満が好ましく、0.95以上1未満がより好ましい。

#### 【0015】

本発明において、結晶性ポリエステルの数平均分子量は、トナーの保存安定性及び帯電安定性の観点から、2,000以上が好ましく、4,000以上がより好ましい。ただし、結晶性ポリエステルの生産性を考慮すると、数平均分子量は10,000以下が好ましく、9,000以下がより好ましく、8,000以下がさらに好ましい。

また、重量平均分子量も数平均分子量と同様の観点から、好ましくは9,000以上、より好ましくは20,000以上、さらに好ましくは60,000以上であり、好ましくは10,000,000以下、より好ましくは6,000,000以下、さらに好ましくは4,000,000以下、特に好ましくは1,000,000以下である。

なお、本発明において、結晶性ポリエステルの数平均分子量及び重量平均分子量は、いずれもクロロホルム可溶分を測定した値をいう。

#### 【0016】

このような高分子量化した結晶性ポリエステルを得るためには、前記のようにカルボン酸成分とアルコール成分とのモル比を調整したり、反応温度を上げる、触媒量を増やす、減圧下、長時間脱水反応を行う等の反応条件を選択すればよい。また、高出力のモーターを用いて、高分子量化した結晶性ポリエステルの製造することもできるが、製造設備を特に選択せずに製造する際には、原料モノマーを非反応性低粘度樹脂や溶媒とともに反応させる方法も有効な手段である。

#### 【0017】

本発明において、結晶性ポリエステルの融点は、乳化凝集法において、該結晶性ポリエステルが、非晶質ポリエステル中に微分散され、保存安定性及び帯電安定性を向上させる観点から、70~120が好ましく、より好ましくは80~110、さらに好ましくは90~100である。

結晶性ポリエステルの軟化点は、定着性の観点から、60~120が好ましく、より好ましくは70~110、さらに好ましくは85~95である。

融点及び軟化点は、原料モノマー組成、重合開始剤、分子量、触媒量等の調整又は反応条件の選択により容易に調整することができる。

#### 【0018】

(示差走査熱量の測定)

本発明で得られるトナーにおける結晶性ポリエステルの、50で1週間保持した後、示差走査熱量計(DSC)において、0から180まで、10/分で昇温(1st Run)した後、180から0まで、10/分で降温(2nd Run)した際に、下記式を満足することが好ましい。

$$A/B = 0.2 \text{ 以下}$$

(A: 1st Run時の吸熱ピークの面積、B: 2nd Run時の発熱ピークの面積)

これは、1st Runでトナー中の結晶性ポリエステルが溶解した後、2nd Runで結晶の析出が低いことを示し、後述するポリエステルの水系分散体の段階では、結晶の生成が低いことを意味する。この段階で結晶の生成を抑制することで、後述する着色剤等の添加剤と混合分散し易くなり、保存安定性及び帯電安定性に優れる。

A/Bは、好ましくは0.2以下、さらに好ましくは0.1以下である。

#### 【0019】

また、結晶性ポリエステルの、1st Run、2nd Runの工程で融解・冷却した後、50で1週間保持し、再度0から180まで、10/分で昇温(3rd Run)した場合、3rd Run時の吸熱ピーク面積をCとする。

一方、製造した本発明のトナー中の結着樹脂、すなわち混合ポリエステルの、DSCにより上記の結晶性ポリエステル同様、1st Run~3rd Runの工程を行い、3rd

10

20

30

40

50

R u n時の吸熱ピーク面積をDとし、混合ポリエステル中の結晶性ポリエステルの割合（重量比）をaとした場合

$$D \times a / C$$

の値が0.05～0.7であることが好ましく、0.07～0.5がより好ましく、0.1～0.3がさらに好ましい。この範囲であれば、着色剤等の添加剤と凝集・合一する際に結晶化し易くなり、保存安定性及び帯電安定性に優れる。

なお、実施例において、上記の測定条件により「D x a / C」の値を求めた。

【0020】

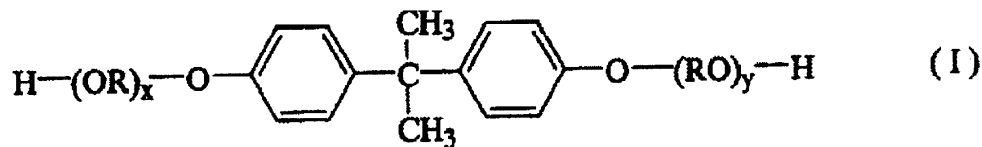
（非晶質ポリエステル）

本発明における非晶質ポリエステルは、下記式（I）で表されるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物（ビスフェノールA骨格という）を70モル%以上含有したアルコール成分とカルボン酸成分とを縮重合させて得られるポリエステル成分を有する樹脂であることが好ましい。

式（I）中、Rは炭素数2又は3のアルキレン基、x及びyは正の数を示し、xとyの和は1～16、好ましくは1.5～5である。

【0021】

【化1】



【0022】

上記式（I）として、具体的には、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリオキシプロピレン付加物、及び2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリオキシエチレン付加物等のビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

【0023】

前記ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物の含有量は、アルコール成分中、70モル%以上、好ましくは80～100モル%、より好ましくは90～100モル%である。本発明では、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物により、環境安定性が改善されるのみならず、理由は不明なるも、一定圧力が負荷された状態での耐ブロッキング性をも向上するという効果が奏される。

アルコール成分に含有され得るビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物以外のアルコールとしては、結晶性ポリエステルに用いられるのと同様の多価アルコールを例示することができる。

【0024】

カルボン酸成分中には、結晶性ポリエステルと同様に、テレフタル酸を含む芳香族ジカルボン酸化合物が含有されていることが好ましい。テレフタル酸を含む芳香族ジカルボン酸化合物の含有量は、カルボン酸成分中、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80～100モル%、さらに好ましくは90～100モル%である。

カルボン酸成分に含有され得る芳香族ジカルボン酸化合物以外の多価カルボン酸化合物としては、結晶性ポリエステルに用いられるのと同様の多価カルボン酸化合物を例示することができる。

【0025】

本発明において、上記アルコール成分とカルボン酸成分とを縮重合させて得られるポリエステル成分を含有する非晶質ポリエステルには、ポリエステル成分のみならず、その変性樹脂も含まれる。

ポリエステル変性樹脂としては、例えば、ポリエステルがウレタン結合で変性されたウレタン変性ポリエステル、ポリエステルがエポキシ結合で変性されたエポキシ変性ポリエ

10

20

30

40

50

ステル、及びポリエステル成分を含む2種以上の樹脂成分を有するハイブリッド樹脂等が挙げられる。

非晶質ポリエステルとして、ポリエステル成分とその変性樹脂は、いずれか一方であっても、両者が併用されてもよいが、本発明においては、ポリエステル成分及び/又はポリエステル成分とビニル系樹脂成分とを有するハイブリッド樹脂が好ましい。

#### 【0026】

ポリエステル成分とビニル系樹脂成分とを有するハイブリッド樹脂は、それぞれの樹脂を必要に応じて開始剤等の存在下に熔融混練する方法、それぞれの樹脂を溶剤に溶解させ混合する方法、それぞれの樹脂の原料モノマー混合物を重合させる方法等の、いずれの方法により製造されたものでもよい。好ましくは、前記ポリエステル成分の原料モノマー及びビニル系樹脂成分の原料モノマーを用いて、縮重合反応と付加重合反応とを行う方法により得られる樹脂(特開平7-98518号公報)である。

10

#### 【0027】

ビニル系樹脂成分の原料モノマーとしては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン化合物;エチレン、プロピレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン類;ブタジエン等のジオレフィン類;塩化ビニル等のハロビニル類;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類;(メタ)アクリル酸のアルキル(炭素数1~18)エステル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル等のエチレン性モノカルボン酸のエステル;ビニルメチルエーテル等のビニルエーテル類;ビニリデンクロリド等のビニリデンハロゲン化物;N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物類等が挙げられる。反応性、粉碎性及び帯電安定性の観点から、スチレン、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、及びメタクリル酸メチルが好ましく、スチレン及び/又は(メタ)アクリル酸のアルキルエステルが、ビニル系樹脂成分中、50重量%以上含有されていることが好ましく、より好ましくは80~100重量%である。

20

なお、ビニル系樹脂成分の原料モノマーを重合させる際には、重合開始剤、架橋剤等を必要に応じて使用してもよい。

#### 【0028】

ビニル系樹脂成分の原料モノマーに対するポリエステル成分の原料モノマーの重量比(ポリエステル成分の原料モノマー/ビニル系樹脂成分の原料モノマー)は、ポリエステル成分により連続相を形成する観点から、好ましくは55/45~95/5、より好ましくは60/40~95/5、70/30~90/10がさらに好ましい。

30

#### 【0029】

本発明における非晶質ポリエステルの軟化点は、定着性の観点から、好ましくは70~180、より好ましくは100~160、ガラス転移温度は、定着性の観点から、好ましくは45~80、より好ましくは55~75である。なお、ガラス転移温度は非晶質樹脂に特有の物性であり、融解熱の最大ピーク温度とは区別される。

非晶質ポリエステルの数平均分子量は、1,000~6,000が好ましく、2,000~5,000がより好ましい。また、重量平均分子量は、好ましくは10,000以上、より好ましくは30,000以上であり、好ましくは1,000,000以下である。なお、非晶質ポリエステルの数平均分子量及び重量平均分子量は、いずれもテトラヒドロフラン可溶分を測定した値をいう。

40

#### 【0030】

(縮重合の条件)

結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルのいずれにおいても、アルコール成分とカルボン酸成分との縮重合は、エステル化触媒の存在下で行うことが好ましい。上記縮重合に好適に用いられるエステル化触媒としては、チタン化合物及びSn-C結合を有していない錫(II)化合物が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は両者を併用して用いることができる。

チタン化合物としては、Ti-O結合を有するチタン化合物が好ましく、総炭素数1~28のアルコキシ基、アルケニルオキシ基又はアシルオキシ基を有する化合物がより好ま

50

しい。

【 0 0 3 1 】

チタン化合物の具体例としては、チタンジイソプロピレートビストリエタノールアミンエート〔 $Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_3H_7O)_2$ 〕、チタンジイソプロピレートビスジエタノールアミンエート〔 $Ti(C_4H_{10}O_2N)_2(C_3H_7O)_2$ 〕、チタンジベンチレートビストリエタノールアミンエート〔 $Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_5H_{11}O)_2$ 〕、チタンジエチレートビストリエタノールアミンエート〔 $Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_2H_5O)_2$ 〕、チタンジヒドロキシオクチレートビストリエタノールアミンエート〔 $Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(OHC_8H_{16}O)_2$ 〕、チタンジステアレートビストリエタノールアミンエート〔 $Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_{18}H_{37}O)_2$ 〕、チタントリイソプロピレートトリエタノールアミンエート〔 $Ti(C_6H_{14}O_3N)_1(C_3H_7O)_3$ 〕、及びチタンモノプロピレートトリス(トリエタノールアミンエート)〔 $Ti(C_6H_{14}O_3N)_3(C_3H_7O)_1$ 〕等が挙げられる。これらの中ではチタンジイソプロピレートビストリエタノールアミンエート、チタンジイソプロピレートビスジエタノールアミンエート、及びチタンジベンチレートビストリエタノールアミンエートが好ましく、例えば株式会社マツモト交商の市販品としても入手可能である。

10

【 0 0 3 2 】

他の好ましいチタン化合物の具体例としては、テトラ - n - ブチルチタネート〔 $Ti(C_4H_9O)_4$ 〕、テトラプロピルチタネート〔 $Ti(C_3H_7O)_4$ 〕、テトラステアリルチタネート〔 $Ti(C_{18}H_{37}O)_4$ 〕、テトラミリスチルチタネート〔 $Ti(C_{14}H_{29}O)_4$ 〕、テトラオクチルチタネート〔 $Ti(C_8H_{17}O)_4$ 〕、ジオクチルジヒドロキシオクチルチタネート〔 $Ti(C_8H_{17}O)_2(OHC_8H_{16}O)_2$ 〕、及びジミリスチルジオクチルチタネート〔 $Ti(C_{14}H_{29}O)_2(C_8H_{17}O)_2$ 〕等が挙げられる。これらの中ではテトラステアリルチタネート、テトラミリスチルチタネート、テトラオクチルチタネート、及びジオクチルジヒドロキシオクチルチタネートが好ましく、これらは、例えばハロゲン化チタンを対応するアルコールと反応させることにより得ることもできるが、ニッソー社等の市販品としても入手可能である。

20

【 0 0 3 3 】

S n - C 結合を有していない錫(II)化合物としては、S n - O 結合を有する錫(II)化合物、S n - X (X はハロゲン原子を示す) 結合を有する錫(II)化合物等が好ましく挙げられ、S n - O 結合を有する錫(II)化合物がより好ましい。

30

S n - O 結合を有する錫(II)化合物としては、シュウ酸錫(II)、ジ酢酸錫(II)、ジオクタン酸錫(II)、ジラウリル酸錫(II)、ジステアリン酸錫(II)、及びジオレイン酸錫(II)等の炭素数 2 ~ 28 のカルボン酸基を有するカルボン酸錫(II)；ジオクチロキシ錫(II)、ジラウロキシ錫(II)、ジステアロキシ錫(II)、及びジオレロキシ錫(II)等の炭素数 2 ~ 28 のアルコキシ基を有するジアルコキシ錫(II)；酸化錫(II)；硫酸錫(II)等が挙げられる。S n - X (X はハロゲン原子を示す) 結合を有する化合物としては、塩化錫(II)、臭化錫(II)等のハロゲン化錫(II)等が挙げられる。これらの中では、帯電立ち上がり効果及び触媒能の点から、 $(R^1COO)_2Sn$  (ここで  $R^1$  は炭素数 5 ~ 19 のアルキル基又はアルケニル基を示す) で表される脂肪酸錫(II)、 $(R^2O)_2Sn$  (ここで  $R^2$  は炭素数 6 ~ 20 のアルキル基又はアルケニル基を示す) で表されるジアルコキシ錫(II)、及び  $SnO$  で表される酸化錫(II) が好ましく、 $(R^1COO)_2Sn$  で表される脂肪酸錫(II) 及び酸化錫(II) がより好ましく、ジオクタン酸錫(II)、ジステアリン酸錫(II)、及び酸化錫(II) がさらに好ましく用いられる。

40

上記チタン化合物及び錫(II)化合物は、1種又は2種以上を併せて使用することができる。

【 0 0 3 4 】

上記エステル化触媒の存在量は、アルコール成分とカルボン酸成分の総量 100 重量部に対して、0.01 ~ 1.0 重量部が好ましく、0.1 ~ 0.6 重量部がより好ましい。

アルコール成分とカルボン酸成分との縮重合は、例えば、前記エステル化触媒の存在下、不活性ガス雰囲気中にて、120 ~ 250 の温度で行うことができる。

50



具体的には、例えば樹脂の強度を上げるために全モノマーを一括仕込みしたり、低分子量成分を少なくするために2価のモノマーを先ず反応させた後、3価以上のモノマーを添加して反応させる等の方法を用いてもよい。また、重合の後半に反応系を減圧することにより、反応を促進させてもよい。

**【0035】**

分散した樹脂粒子を安定にし、かつ小粒径のトナーをシャープな粒度分布で得るため、結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルの酸価は、トナーの帯電性及び耐加水分解性が良好である観点より、1~40mg KOH/gが好ましく、2~35mg KOH/gがより好ましく、3~30mg KOH/gがさらに好ましい。

また、結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルは、有機溶剤への溶解性にも優れたものが好ましい。

本発明の電子写真用トナーにおいて、結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルの重量比(結晶性ポリエステル/非晶質ポリエステル)は、保存安定性及び帯電安定性の観点から、5/95~50/50が好ましく、10/90~40/60がより好ましく、15/85~35/65がさらに好ましい。

**【0036】****[電子写真用トナー]**

本発明の電子写真用トナーは、上記の結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルを含む混合ポリエステルの水系分散液を凝集・合一させて得られるポリエステルの結着樹脂として含む。結着樹脂には前記ポリエステル以外の他の樹脂が、本発明を損なわない限り、含有されていてもよい。

また本発明の電子写真用トナーは、上記の結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルを含む混合ポリエステルの水系分散液と、さらに必要に応じて添加剤とを含有する原料成分を、凝集・合一過程で、粒子化する工程を有する方法により得られる結着樹脂も含み得る。

**【0037】****(添加剤)**

必要に応じて含有することができる添加剤としては、例えば着色剤、荷電制御剤、離型剤、導電性調整剤、体質顔料、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、及び老化防止剤等が挙げられる。これらは、水系分散液として使用することもできる。

着色剤としては、特に制限はなく公知の着色剤が挙げられ、目的に応じて適宜選択することができる。具体的には、カーボンブラック、無機系複合酸化物、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチヤングレッド、パーマネントレッド、プリリアンカーミン3B、プリリアンカーミン6B、デュボンオイルレッド、ピラゾロンレッド、リソールレッド、ロードミンBレーキ、レーキレッドC、ベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、及びマラカイトグリーンオキサレート等の種々の顔料；アクリジン系、キサントン系、アゾ系、ベンゾキノン系、アジン系、アントラキノン系、インジゴ系、チオインジゴ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアジン系、及びチアゾール系等の各種染料を1種又は2種以上を併せて使用することができる。着色剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、0.1~20重量部が好ましく、1~10重量部がより好ましい。

**【0038】**

荷電制御剤としては、クロム系アゾ染料、鉄系アゾ染料、アルミニウムアゾ染料、及びサリチル酸金属錯体等が挙げられる。各種荷電制御剤は1種又は2種以上を併せて使用してもよい。荷電制御剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、0.1~8重量部が好ましく、0.5~7重量部がより好ましい。

**【0039】**

10

20

30

40

50

離型剤としては、；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、及びステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；カルナバロウワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、及びホホバ油等の植物系ワックス；ミツロウ等の動物系ワックス；モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、マイクロクリスタリンワックス、及びフィッシュアトロプシュワックス等の鉱物・石油系ワックス等のワックス、ポリオレフィンワックス、パラフィンワックス、及びシリコン類等が適宜併用されていてもよい。離型剤の融点は、定着性と耐オフセット性の観点より、60～140が好ましく、60～100がより好ましい。各離型剤は1種又は2種以上を併せて使用してもよい。

離型剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、結着樹脂中への分散性の観点から、0.5～10重量部が好ましく、1～8重量部がより好ましく、1.5～7重量部がさらに好ましい。

10

#### 【0040】

##### [電子写真用トナーの製造方法]

本発明の電子写真用トナーは、前記混合ポリエステルの水系分散液、すなわち結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルとの混合ポリエステルの水系分散液を凝集及び合一させて得られる結着樹脂を含むものであれば、その製造方法は特に限定されない。

例えば、結着樹脂を溶解したラジカル重合性単量体溶液を乳化重合して樹脂微粒子を得、この樹脂微粒子を水系媒体中で融着させる方法（特開2001-42568号公報参照）；結着樹脂を含有した原料からなる樹脂加熱溶融体を、結着樹脂の溶融状態を維持しながら、有機溶剤を含まない水系媒体中に分散し、次いで乾燥する方法（特開2001-235904号公報参照）等が挙げられる。

20

#### 【0041】

##### (樹脂粒子の製造)

本発明の電子写真用トナーに含まれる結着樹脂は、結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルを含有する混合ポリエステルの水系分散液を凝集及び合一させて得られる。具体的には、下記工程1～工程3を含む製造方法により得ることができる。

工程1：炭素数2～8の脂肪族ジオールを70モル%以上含有したアルコール成分とテレフタル酸を50モル%以上含有したカルボン酸成分とを縮重合させてなる結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルを含有する混合ポリエステルの水系分散液を得る工程、

工程2：工程1で得られた混合ポリエステルの水系分散液を凝集させて樹脂粒子の水系分散液を得る工程、

30

工程3：工程2で得られた樹脂粒子を合一させる工程

#### 【0042】

上記工程1～工程3について、詳しく説明する。

なお、本明細書中、水系とは、有機溶剤等の溶剤を含有していてもよいが、水を好ましくは50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは99重量%以上含有するものである。

#### 【0043】

##### 工程1

工程1は、結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルを含有する混合ポリエステルの水系分散液を得る工程である。

40

結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルとの好ましい混合重量比は、前述の重量比の通りである。

混合ポリエステルを得る方法としては、(a)結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルとを加熱して予め溶融混合した混合ポリエステルを用いる方法、(b)結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルとを有機溶剤中で予め溶融混合した混合ポリエステルを用いる方法が挙げられる。水系分散液を製造する際に、有機溶剤を用いる場合は、(b)を用いる方法が容易である。有機溶剤を用いない場合は、有機溶剤を除去すればよい。

#### 【0044】

このように混合ポリエステルを作製することにより、結晶性ポリエステル及び非晶質ポ

50

リエステルが粒子中に混在した、非常に高い分散性を有する樹脂粒子とすることができる。

混合ポリエステルの水系分散液は、上記(a)で得られた混合ポリエステル、有機溶剤及び水、さらに必要に応じ中和剤を混合し、攪拌した後、得られた分散体から有機溶剤を除去して得ることができる。

好ましくは、混合ポリエステルを有機溶剤に溶解した後、水、さらに必要に応じ中和剤を混合する。

あるいは、結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルとを有機溶剤に溶解・混合し、混合ポリエステルを得る上記(b)を行った後、水、さらに必要に応じ中和剤を混合し、攪拌した後、得られた分散体から有機溶剤を除去して得ることができる。

混合ポリエステルと有機溶剤との重量比は、混合ポリエステル100重量部に対して、有機溶剤は100~1000重量部が好ましく、有機溶剤と水との重量比は、有機溶剤100重量部に対して、水は100~1000重量部が好ましい。

#### 【0045】

有機溶剤としては、エタノール、イソプロパノール、及びイソブタノール等のアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、及びジエチルケトン等のケトン系溶媒；ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、及びジオキサン等のエーテル系溶媒が挙げられる。特に、メチルエチルケトン、及びメチルイソブチルケトンが好ましい。

混合物を攪拌させる際には、アンカー翼等の一般に用いられている混合攪拌装置を用いることができる。中和剤としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウム等のアルカリ金属；アンモニア、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、及びトリブチルアミン等の有機塩基が挙げられる。

得られた混合ポリエステルの水系分散液の固形分濃度は、好ましくは3~50%、より好ましくは5~30%、さらに好ましくは7~15%である。

#### 【0046】

また、混合ポリエステルの水系分散液は、有機溶剤を使用せずに、分散液とすることもできる。これは、混合ポリエステルは、非イオン性界面活性剤と混合することにより、得られる混合物の粘度が低下するためであり、混合物の粘度の低下が、非イオン性界面活性剤が混合ポリエステルに相溶し、混合ポリエステルの軟化点が見掛け上、低下することによるものである。この現象を利用して、非イオン性界面活性剤が相溶した混合ポリエステルの見かけ上の軟化点を水の沸点以下に下げることができ、樹脂単独では100以上の融点又は軟化点を有する混合ポリエステルでも、常圧で水を滴下することにより、混合ポリエステルが水中に分散した分散液を得ることができる。

この方法は、少なくとも水と非イオン性界面活性剤があればよいため、有機溶剤に不溶な樹脂にも適用できる他、有機溶剤の回収や作業環境維持のための設備負担が不要であり、また機械的手段を利用する場合に必要とされる特別な装置も不要であるため、経済的に樹脂粒子分散液を製造できるという利点も有する。

#### 【0047】

非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、及びポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアシルエーテル；ポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、及びポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のポリオキシエチレンソルビタンエステル類；ポリエチレングルコールモノラウレート、ポリエチレングルコールモノステアレート、及びポリエチレングルコールモノオレート等のポリオキシエチレン脂肪酸エステル類；オキシエチレン/オキシプロピレンブロックコポリマー等が挙げられる。また、非イオン性界面活性剤にアニオン性界面活性剤やカチオン性界面活性剤を併用してもよい。

#### 【0048】

非イオン性界面活性剤としては、混合ポリエステルとの相溶性のよいものを選択することが好ましい。安定な混合ポリエステルの分散液を得るためには、非イオン性界面活性剤のHLBは12～18であることが好ましく、混合ポリエステルの種類によっては2種以上の異なるHLBの非イオン性界面活性剤を用いることがより好ましい。たとえば、親水性が高い樹脂の場合は、HLBが12～18の非イオン性界面活性剤を少なくとも1種用いればよいが、疎水性の高い樹脂の場合は、HLBの低いもの、例えばHLBが7～10程度のもので、HLBの高いもの、例えばHLBが14～20ものを併用して、両者のHLBの加重平均を12～18に調整することが好ましい。この場合、主としてHLBが7～10程度のもは樹脂を相溶化させることができ、HLBの高いものは水中での樹脂の分散を安定化させることができると推定される。

10

**【0049】**

非イオン性界面活性剤の曇点は、常圧、水中で混合ポリエステルの微粒化させる場合には、70～105が好ましく、80～105がより好ましい。

非イオン性界面活性剤の使用量は、混合ポリエステルの融点を下げる観点から、混合ポリエステル100重量部に対して、5重量部以上が好ましく、トナーに残存する非イオン性界面活性剤を制御する観点からは、80重量部以下が好ましい。したがって、これらを両立させる観点から、非イオン性界面活性剤の使用量は、ポリエステル100重量部に対して、5～80重量部が好ましく、10～70重量部がより好ましく、20～60重量部がさらに好ましい。

混合ポリエステルの水系分散液中、混合ポリエステル粒子の平均粒径は、工程2で均一に凝集させる観点から、体積中位粒径で0.05～2μmが好ましく、0.05～1μmがより好ましく、0.05～0.8μmがさらに好ましい。

20

**【0050】**

## 工程2

工程2では、工程1で得られた混合ポリエステルの水系分散液を凝集させて樹脂粒子、すなわち凝集粒子の水系分散液を得る工程である。その際、前記の着色剤、荷電制御剤、及び離型剤等の添加剤を添加して分散させる。

凝集工程において、系内の固形分濃度は、均一な凝集を起こさせるために、5～50重量%が好ましく、5～30重量%がより好ましく、5～20重量%がさらに好ましい。

**【0051】**

凝集工程における系内のpHは、混合液の分散安定性と、樹脂粒子の凝集性とを両立させる観点から、2～10が好ましく、2～9がより好ましく、3～8がさらに好ましい。

30

同様の観点から、凝集工程における系内の温度は、結着樹脂の軟化点-60（軟化点より60低い温度、以下同様）以上、軟化点以下が好ましい。

**【0052】**

また、着色剤、荷電制御剤等の添加剤は、樹脂粒子を調製する際に混合ポリエステルに予め混合してもよく、別途各添加剤を水等の分散媒中に分散させた分散液を調製して、樹脂粒子と混合し、凝集工程に供してもよい。樹脂粒子を調製する際に混合ポリエステルに添加剤を予め混合する場合には、予め混合ポリエステルと添加剤とを熔融混練することが好ましい。

40

熔融混練には、オープンロール型二軸混練機を使用することが好ましい。オープンロール型二軸混練機は、2本のロールが並行に近接して配設された混練機であり、各ロールに熱媒体を通すことにより、加熱機能又は冷却機能を付与することができる。したがって、オープンロール型二軸混練機は、熔融混練する部分がオープン型であり、また加熱ロールと冷却ロールを備えていることから、従来用いられている二軸押出機と異なり、熔融混練の際に発生する混練熱を容易に放熱することができる。

**【0053】**

凝集工程においては、凝集を効果的に行うために凝集剤を添加することができる。凝集剤としては、有機系では、4級塩のカチオン性界面活性剤、及びポリエチレンイミン等、無機系では、無機金属塩、及び2価以上の金属錯体等が用いられる。無機金属塩としては

50

、例えば、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、及び硫酸アルミニウム等の金属塩；ポリ塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム、及び多硫化カルシウム等の無機金属塩重合体が挙げられる。

凝集剤の使用量は、トナーの耐環境特性の観点から、結着樹脂100重量部に対して、30重量部以下が好ましく、20重量部以下がより好ましく、10重量部以下がさらに好ましい。

凝集剤は、水系媒体に溶解させて添加することが好ましく、凝集剤の添加時及び添加終了後は十分攪拌することが好ましい。

#### 【0054】

工程2においては、混合ポリエステル水系分散液と必要に応じて用いられる各種添加剤との混合物を、均一に分散させる観点から、混合ポリエステルである結着樹脂の軟化点未満の温度で分散処理を行う。該結着樹脂の軟化点未満、好ましくは軟化点より50低い温度（以下、「軟化点-50」と記す）以下の温度で分散処理することにより、樹脂粒子同士の融着を抑制し、均一な樹脂分散液を調製することができる。また、分散処理の下限温度は、媒体の流動性及び樹脂乳化液の製造エネルギーの観点から0より高い温度が好ましく、10以上がより好ましい。本発明において、混合ポリエステルを用いているので、その混合比率で混合し溶融した混合ポリエステルの軟化点を結着樹脂の軟化点とする（以下、同じである）。また、マスターバッチを使用する場合は、それに用いた樹脂をも含めた混合樹脂の軟化点とする。

具体的には、界面活性剤を含む塩基性水系媒体中において、例えばポリエステル等の酸基を有する樹脂粒子を着色剤等の添加剤とともに、該樹脂粒子の軟化点未満、例えば10~50程度の温度で攪拌して分散処理する等の通常の方法により、均一な樹脂分散液を調製することができる。

#### 【0055】

分散方法としては、ウルトラディスペー（浅田鉄工株式会社、商品名）、エバラマイルダー（株式会社荏原製作所、商品名）、及びTKホモミクサー（プライミクス株式会社、商品名）等の高速攪拌混合装置、高圧ホモゲナイザー（株式会社イズミフードマシナリ、商品名）、ミニラボ8.3H型（Rannie社、商品名）に代表されるホモバルブ式の高圧ホモジナイザー、マイクロフルイダイザー（Microfluidics社、商品名）、及びナノマイザー（ナノマイザー株式会社、商品名）等のチャンバー式の高圧ホモジナイザー等が挙げられる。

水系媒体の使用量は、続く工程で均一な凝集粒子を得る観点から、結着樹脂100重量部に対して1000~3000重量部が好ましく、400~3000重量部がより好ましく、800~3000重量部がさらに好ましい。

#### 【0056】

樹脂粒子の平均粒径は、続く工程で均一に合一させ、トナー粒子を製造する観点から、体積中位粒径で1~10 $\mu\text{m}$ が好ましく、2~8 $\mu\text{m}$ がより好ましく、3~7 $\mu\text{m}$ がさらに好ましい。

本発明において樹脂粒子の体積中位粒径は、レーザー回折型粒径測定機等により測定できる。

#### 【0057】

##### 工程3

工程3は、工程2で得られた樹脂粒子を合一させる工程である。

工程3の合一工程は、前記凝集工程で得られた樹脂粒子、すなわち結着樹脂を含有した凝集粒子を加熱して、合一させる。

合一工程における系内の温度は、目的とするトナーの粒径、粒度分布、形状制御、及び粒子の融着性の観点から、結着樹脂の軟化点-30以上、軟化点+10以下が好ましく、軟化点-25以上、軟化点+10以下がより好ましく、軟化点-20以上、軟化点+10以下がさらに好ましい。また、攪拌速度は凝集粒子が沈降しない速度が好ま

10

20

30

40

50

しい。

【 0 0 5 8 】

( コアシェル粒子の製造 )

本発明では、コア部が、結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルを含有する混合ポリエステル水系分散液を凝集させて得られるものであって、シェル部が、非晶質ポリエステルである、コアシェル粒子を結着樹脂として含む電子写真用トナーも好ましい。

このコアシェル樹脂粒子を含む電子写真用トナーは、前述の工程 3 の前に、工程 2 で得られた樹脂粒子水系分散液と非晶質ポリエステルの水系分散液と混合し、凝集させる工程を含むことで得ることができる。

【 0 0 5 9 】

すなわち、下記の工程 1' ~ 工程 3' を含む製造方法である。

工程 1' : 炭素数 2 ~ 8 の脂肪族ジオールを 70 モル%以上含有したアルコール成分と芳香族ジカルボン酸を 50 モル%以上含有したカルボン酸成分とを縮重合させてなる結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルの水系分散液を凝集させて樹脂粒子 A の水系分散液を得る工程、

工程 2' : 工程 1' で得られた樹脂粒子 A の水系分散液と非晶質ポリエステルの水系分散液とを混合し、凝集させて樹脂粒子 B の水系分散液を得る工程、

工程 3' : 工程 2' で得られた樹脂粒子 B を合一させる工程

これにより、シェル部が、非晶質ポリエステルであり、コア部が、非晶質ポリエステル及び結晶性ポリエステルを含む混合ポリエステルである、コアシェル粒子を製造することができる。なお、本発明を損なわない限り、シェル部に他の樹脂を含んでも良い。シェル部に、非晶質ポリエステルを用いることで、保存安定性及び帯電安定性に優れる。

【 0 0 6 0 】

工程 1' は、前記の工程 1、2 と同じである。工程 1' で得られた樹脂粒子 A の平均粒径は、続く工程でシェル部を均一に形成する観点から、体積中位粒径で 0.8 ~ 9.8  $\mu\text{m}$  が好ましく、1.8 ~ 7.8  $\mu\text{m}$  がより好ましく、2.8 ~ 6.8  $\mu\text{m}$  がさらに好ましい。

工程 2' は、工程 1' で得られた樹脂粒子 A と非晶質ポリエステルの水系分散液と混合し、凝集させて樹脂粒子 B を得る工程である。混合する非晶質ポリエステルは、コア部に用いたものと同じのもので、異なるものでもよい。非晶質ポリエステルの水系分散液中、非晶質ポリエステル粒子の平均粒径は、均一なコアシェル粒子を製造する観点から、体積中位粒径で 0.05 ~ 2  $\mu\text{m}$  が好ましく、0.05 ~ 1  $\mu\text{m}$  がより好ましく、0.05 ~ 0.8  $\mu\text{m}$  がさらに好ましい。

工程 1' で得られた樹脂粒子 A の結晶性ポリエステル 100 重量部に対して、工程 2' で混合する非晶質ポリエステルは、10 ~ 300 重量部が好ましく、20 ~ 100 重量部がさらに好ましい。また、工程 1' で得られた樹脂粒子 A の非晶質ポリエステル 100 重量部に対して、工程 2' で混合する非晶質ポリエステルは、5 ~ 100 重量部が好ましく、10 ~ 80 重量部が好ましい。

工程 2' で得られる樹脂粒子 B の平均粒径は、続く工程 3' で均一に合一させ、トナー粒子を製造する観点から、体積中位粒径で 1 ~ 10  $\mu\text{m}$  が好ましく、2 ~ 8  $\mu\text{m}$  がより好ましく、3 ~ 7  $\mu\text{m}$  がさらに好ましい。

凝集条件は、前述の工程 2 と同じである。また、工程 3' は、前記の工程 3 と同じである。

コアシェル粒子中の結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルの好ましい重量比は、前述の通りである。

【 0 0 6 1 】

( トナーの製造 )

工程 3 又は工程 3' により得られた合一粒子を、適宜、ろ過等の固液分離工程、洗浄工程、乾燥工程に供することにより、本発明の電子写真用トナーを得ることができる。

洗浄工程では、トナーとして十分な帯電特性及び信頼性を確保する目的から、トナー表

10

20

30

40

50

面の金属イオンを除去するため酸を用いることが好ましい。また、添加した非イオン性界面活性剤も洗浄により完全に除去することが好ましく、非イオン性界面活性剤の曇点以下での水系溶液での洗浄が好ましい。洗浄は複数回行うことが好ましい。

また、乾燥工程では、振動型流動乾燥法、スプレードライ法、冷凍乾燥法、フラッシュジェット法等、任意の方法を採用することができる。トナーの乾燥後の水分含量は、帯電性の観点から、好ましくは1.5重量%以下、さらには1.0重量%以下に調整することが好ましい。

#### 【0062】

トナーの高画質化と生産性の観点から、トナーの体積中位粒径は1~10 $\mu\text{m}$ が好ましく、2~8 $\mu\text{m}$ がより好ましく、3~7 $\mu\text{m}$ がさらに好ましい。

10

また、トナーの軟化点は、低温定着性の観点から、80~160が好ましく、80~150がより好ましく、90~140がさらに好ましい。また、ガラス転移温度は、同様の観点から、45~80が好ましく、50~70がより好ましい。

#### 【0063】

本発明により得られたトナーには、外添剤として流動化剤等の助剤をトナー粒子表面に添加してもよい。外添剤としては、表面を疎水化処理したシリカ微粒子、酸化チタン微粒子、アルミナ微粒子、酸化セリウム微粒子、及びカーボンブラック等の無機微粒子；ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、及びシリコン樹脂等のポリマー微粒子等、公知の微粒子が使用できる。

外添剤の個数平均粒子径は好ましくは4~200nm、より好ましくは8~30nmである。外添剤の個数平均粒子径は、走査型電子顕微鏡又は透過型電子顕微鏡を用いて求められる。

20

#### 【0064】

外添剤の配合量は、外添剤による処理前のトナー100重量部に対して、0.8~5.0重量部が好ましく、1.0~5.0重量部がより好ましく、1.5~3.5重量部がさらに好ましい。ただし、外添剤として疎水性シリカを用いる場合は、外添剤による処理前のトナー100重量部に対して、疎水性シリカを0.8~3.5重量部、好ましくは1.0~3.0重量部用いることで、前記所望の効果が得られる。

本発明の電子写真用トナーは、一成分系現像剤として、又はキャリアと混合して二成分系現像剤として使用することができる。

30

#### 【実施例】

#### 【0065】

##### [ポリエステル及び樹脂粒子の測定]

各製造例により得られたポリエステルの軟化点、ガラス転移温度、融点、酸価、重量平均分子量、及び樹脂粒子の体積中位粒径( $D_{50}$ )の測定は次のとおり行った。

##### (軟化点)

フローテスター(株式会社島津製作所製、CFT-500D)を用い、1gの試料を昇温速度6/minで加熱しながら、プランジャーにより1.96MPaの荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルから押し出した。温度に対し、フローテスターのプランジャー降下量をプロットし、試料の半量が流出した温度を軟化点とした。

40

##### (ガラス転移温度)

示差走査熱量計(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製、Q-100)を用いて、試料を0.01~0.02gをアルミパンに計量し、200まで昇温し、その温度から降温速度10/minで0まで冷却したサンプルを昇温速度10/minで昇温し、吸熱の最高ピーク温度以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの最大傾斜を示す接線との交点の温度をガラス転移温度とした。

##### (融点)

示差走査熱量計(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製、Q-100)を用いて、室温から降温速度10/分で0まで冷却した試料をそのまま1分間静止させ、その後昇温速度10/分で150まで測定した。観測される吸熱ピークのうち、最も

50

高温側にあるピークの温度を吸熱の最大ピーク温度とし、最大ピーク温度が軟化点と20以内の差であれば融点とした。

(酸価)

JIS K 0070の方法に基づき測定した。ただし、測定溶媒のみJIS K 0070の規定のエタノールとエーテルの混合溶媒から、アセトンとトルエンの混合溶媒(アセトン：トルエン = 1：1(容量比))に変更した。

【0066】

(重量平均分子量)

(1) 試料溶液の調製

濃度が0.04 g / 10 mlになるように、ポリエステルをTHFに溶解させる。ついで、この溶液をメッシュ0.45 μmのフッ素樹脂フィルター[アドバンテック株式会社製、「DISMIC-25JP」]を用いて濾過して不溶成分を除き、試料溶液とした。

10

(2) 分子量測定

下記装置を用いて、THFを毎分1 mlの流速で流し、40の恒温槽中でカラムを安定させた。そこに試料溶液100 μlを注入して測定を行った。試料の分子量は、あらかじめ作製した検量線に基づき算出した。このときの検量線には、数種類の単分散ポリスチレンを標準試料として作成したものをを用いた。

測定装置：HLC-8220 GPC(東ソー株式会社製)

分析カラム：GMH<sub>XL</sub>+G3000H<sub>XL</sub>(東ソー株式会社製)

20

【0067】

(体積中位粒径(D<sub>50</sub>))

レーザー回折型粒径測定機(株式会社島津製作所製、SALD-2000J)を用いて、測定用セルに蒸留水を加え、吸光度が適正範囲になる濃度で体積中位粒径(D<sub>50</sub>)を測定した。

【0068】

[結晶性ポリエステル(樹脂A~F)の製造例]

表1に示す原料及びオクチル酸錫40 gを窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱伝対を装備した10 L容の四つ口フラスコに入れ、180で4時間反応させた後、10 / 1時間で210まで昇温、210で8時間保持した後8.3 kPaにて1時間反応させた。

30

得られた樹脂の軟化点、融点、酸価、及び重量平均分子量による測定結果を表1に示す。

【0069】



【表 1】

表 1		樹脂A	樹脂B	樹脂C	樹脂D	樹脂E	樹脂F
原料	アルコール	-	-	-	-	-	1733 (90)
	エチレングリコール(g) (モル%)	-	-	-	-	-	-
	ネオペンチルグリコール(g) (モル%)	-	-	-	-	-	-
	1,4-ブタンジオール(g) (モル%)	945 (30)	1103 (35)	630 (20)	1103 (35)	-	322 (10)
	1,6-ヘキサジオール(g) (モル%)	2891 (70)	2685 (65)	3304 (80)	2685 (65)	-	-
	1,9-ノナンジオール(g) (モル%)	-	-	-	-	4100 (100)	-
酸成分	テレフタル酸(g) (モル%)	5520 (95)	5229 (90)	5520 (95)	5520 (95)	4150 (100)	-
	セバシン酸(g) (モル%)	-	-	-	-	-	6262 (100)
	ステアリン酸(g) (モル%)	697 (7)	-	697 (7)	896 (9)	-	-
原料中のテレフタル酸と1,6-ヘキサジオールとの合計モル%		81.6	81.6	86.6	78.4	50	0
測定結果	軟化点(°C)	95.4	88.5	99.9	82.6	92.3	91.7
	融点(°C)	96.5	94	105.4	84.3	96.6	98.3
	酸価(mgKOH/g)	17.2	14.3	19.6	18.6	20.9	22.2
	重量平均分子量	81000	62000	73000	81000	94000	83000

(モル%): 全アルコール成分(モル)を100としたときのモル比

【0070】

[非晶質ポリエステル(樹脂AA)の製造例]

まず、表2に示す配合量のビスフェノールAのポリオキシプロピレン付加物(BPA-PO、商品名BA-P2グリコール、日本乳化剤株式会社製)、ビスフェノールAのポリオキシエチレン付加物(BPA-EO、商品名BP-2U、日本乳化剤株式会社製)、テレフタル酸、アジピン酸、及びオクチル酸錫40gを窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱伝対を装備した10L容の四つ口フラスコに入れ、230にてテレフタル酸モノマーの粒が確認できなくなるまで反応を行った。反応後、8.3kPaにて1時間反応させた。

次に、160にて降温し、スチレン、2-エチルヘキシルアクリル酸、アクリル酸、及びジクミルパーオキシドを滴下ロートにより1時間かけて滴下した。160にて保持したまま1時間付加重合反応を熟成させた後、210にて昇温し、8.3kPaにて1時間

10

20

30

40

50

ビニル系単量体の除去を行い、軟化点に達するまで反応を行った。

得られた樹脂の軟化点、酸価、重量平均分子量、吸熱の最大ピーク温度、及びガラス転移温度の測定結果を表2に示す。

【0071】

【表2】

表2

		樹脂AA	
原 料	ポリエステル系 樹脂単量体	BPA-PO(g)(モル%)	3675(70)
		BPA-EO(g)(モル%)	1463(30)
		テレフタル酸(g)(モル%)	1868(75)
		アジピン酸(g)(モル%)	329(15)
		アクリル酸(g)(モル%)	108(10)
	ビニル系単量体	スチレン(g)(重量%)	1307(80)
		2-エチルヘキシルアクリル酸(g)(重量%)	327(20)
		ジクミルパーオキサイド(g)(重量%)	98(6)
測 定 結 果	軟化点(°C)		121.2
	酸価(mgKOH/g)		19.6
	重量平均分子量		178000
	吸熱の最大ピーク温度(°C)		63.5
	ガラス転移温度(°C)		61.6

(モル%): アルコールモノマー(モル)を100としたときのモル比

(重量%): スチレンアクリルモノマー(重量)を100としたときの重量比

【0072】

[混合ポリエステル(樹脂BA~BF)の製造例]

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱伝対を装備した10リットル容の四つ口フラスコに、表3に示す配合量で、上記製造例で製造したポリエステル樹脂AAを180にて溶解した。その後、攪拌しながら表3に示す配合量で、上記製造例で製造したポリエステルA~Fを加え、30分攪拌した後冷却し、溶解混合したポリエステルを得た。

各混合ポリエステルにおいて製造したものを混合ポリエステルBA~BFと呼ぶ。

【0073】

【表 3】

	混合ポリエステル								
	BA	BA-2	BA-3	BA-4	BB	BC	BD	BE	BF
A(Kg)	1.5	2.4	2.9	0.8	-	-	-	-	-
B(Kg)	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-
C(Kg)	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-
D(Kg)	-	-	-	-	-	-	1.5	-	-
E(Kg)	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-
F(Kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5
AA(Kg)	3.5	2.6	2.1	4.2	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5

表3

ポリエステル樹脂

## 【 0 0 7 4 】

## [ 分散液の製造例 ]

## ( 1 ) 結晶性又は非晶質ポリエステルの水系分散液

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計及び窒素導入管を備えた 5 L 容の容器にメチルエチルケトン 600 g を投入し、上記製造例で製造したポリエステル A、E、F、AA それぞれについて 200 g を 60 にて添加し、溶解させた。得られた溶液に、トリエチルアミン 10 g を添加して中和し、続いてイオン交換水 2000 g を添加した後、250 r/min の攪拌速度で、減圧下、50 以下の温度でメチルエチルケトンを留去し、自己分散型のポリエステルの水系分散液(樹脂含有量：9.6 重量%(固形分換算))を得た。得られた分散液中に分散するポリエステル粒子の体積中位粒径は 0.3 μm であった。

各ポリエステルにおいて製造したものをポリエステル分散液 A、E、F、AA と呼ぶ。

## 【 0 0 7 5 】

## ( 2 ) 混合ポリエステル(溶融混合)の水系分散液

10

20

30

40

50

ポリエステル樹脂の代わりに、混合ポリエステルBA～BFを用いた以外は、上記(1)と同様に混合ポリエステルの水系分散液を製造した。得られた混合ポリエステル粒子の体積中位粒径は0.3 μmであった。

各混合ポリエステルにおいて製造したものを混合ポリエステル分散液BA～BFと呼ぶ。

(3) 混合ポリエステルの水系分散液

表4に示した重量比で、結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルとを用いて、上記(1)と同様にポリエステルの水系分散液を製造した。得られた混合ポリエステル粒子の体積中位粒径は0.3 μmであった。

各混合ポリエステルにおいて製造したものを混合ポリエステル分散液CA、CB、CE、CFと呼ぶ。

【0076】

【表4】

表4

		混合ポリエステル分散液			
		CA	CB	CE	CF
ポ リ エ ス テ ル 樹 脂	A(g)	60	-	-	-
	B(g)	-	60	-	-
	E(g)	-	-	60	-
	F(g)	-	-	-	60
	AA(g)	140	140	140	140

【0077】

(4) その他の分散液

着色剤分散液

銅フタロシアニン(大日精化工業株式会社製、型番：ECB-301)50gノニオン性界面活性剤(エマルゲン150、花王株式会社製)5g及びイオン交換水200gを混合し、銅フタロシアニンを溶解させ、ホモジナイザーを用いて10分間分散させて、分散した着色剤分散液を得た。体積中位粒径は120nmであった。

ワックス分散液

パラフィンワックス(HNP0190、日本精蠟株式会社製、融点：85℃)50g、カチオン性界面活性剤(サニゾールB50、花王株式会社製)5g及びイオン交換水200gを95℃に加熱して、ホモジナイザーを用いて、パラフィンワックスを分散させた後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、ワックス分散液を得た。パラフィンワックスの体積中位粒径は550nmであった。

【0078】

[トナーの測定及び評価]

各実施例及び比較例により得られたトナーの体積中位粒径(D<sub>50</sub>)の測定、及び示差走査熱量計(DSC)の測定をした。また、保存安定性及び帯電安定性について、下記の方法により評価した。なお、トナーの融点及びガラス転移温度の測定は、上記ポリエステル樹脂の測定と同様である。

(トナーの体積中位粒径(D<sub>50</sub>))

(1) 分散液の調製：分散液[「エマルゲン109P」(花王株式会社製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、HLB：13.6)5重量%水溶液]5mlに測定試料10mgを添加し、超音波分散機にて1分間分散させ、その後、電解質[「アイソトンII」(ベックマンコールター社製)]25mlを添加し、さらに、超音波分散機にて1分間分散させ分散液を得た。

10

20

30

40

50

(2) 測定装置：「コールターマルチサイザーII」(ベックマンコールター社製)

アパチャー径：100 μm

測定粒径範囲：2～40 μm

解析ソフト：「コールターマルチサイザーアキュコンプ バージョン 1.19」(ベックマンコールター社製)

(3) 測定条件：ビーカーに電解液100 mlと分散液を加え、3万個の粒子の粒径を20秒で測定できる濃度で、3万個の粒子について、体積中位粒径( $D_{50}$ )を求めた。

(DSC測定)

結晶性ポリエステル及び製造した混合ポリエステルについて、前記で説明したとおりの測定条件で測定し、 $D \times a / C$ をもとめた。

C：結晶性ポリエステルの3rd Run時の吸熱ピーク面積

D：混合ポリエステルの3rd Run時の吸熱ピーク面積

a：混合ポリエステル中の結晶性ポリエステルの割合(重量比)

である。

【0079】

(保存安定性)

トナー10 gを50 mlのポリカップに入れて、55%湿度60%の環境下で48時間保持した。その後、パウダーテスター(ホソカワミクロン株式会社製)に、上から順に、篩いA(目開き250 μm)、篩いB(目開き150 μm)、篩いC(目開き75 μm)の3つの篩を重ね合わせて設置し、篩いA上にトナー10 gを乗せて60秒間振動を与えた。

$100 - \{ \text{篩いA上に残存したトナー重量(g)} + \text{篩いB上に残存したトナー重量(g)} \times 0.6 + \text{篩いC上に残ったトナー重量(g)} \times 0.2 \} / 10 \text{ (g)} \times 100$ から算出される値から、以下の評価基準に従って保存安定性を評価した。

a：90～100

b：80～90未満

c：60～80未満

d：60未満

【0080】

(帯電安定性)

トナー0.6 gとシリコンフェライトキャリア(関東電化工業株式会社製、体積平均粒径90 μm)19.4 gを50 ml容のポリ瓶に入れ、ボールミルを用いて400 r/minで混合し、帯電量をq/mメーター(EPPING社製)を用いて測定した。混合時間300秒後の帯電量と混合時間3600秒後の帯電量の比率(混合時間3600秒後の帯電量/混合時間300秒後の帯電量)を計算し、帯電安定性を評価した。

【0081】

[実施例1～9, 比較例1～7]

表5及び6に示した上記製造例により製造した混合ポリエステル分散液(比較例5～7については各ポリエステル分散液を表5に示した割合で調製したもの)500 g、着色剤分散液20 g、ワックス分散液5 g、及びカチオン性界面活性剤(サニゾールB50、花王株式会社製)1.5 gを、丸型のステンレス製フラスコ中でホモジナイザーを用いて混合し、分散させた後、加熱用オイルバス中でフラスコ内を攪拌しながら48℃まで加熱した。さらに、48℃で1時間保持した後、重量平均粒径が5.1 μmの凝集粒子が形成されていることを確認した。

凝集粒子が形成された凝集粒子分散液に、アニオン性界面活性剤(ペレックスSS-L、花王株式会社製)3 gを添加した後、前記ステンレス製フラスコに還流管を装着し、攪拌を継続しながら、0.1 r/minの速度で80℃まで加熱し、5時間保持して凝集粒子を合一し、融合させた。その後、冷却し、融合粒子をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、乾燥させることにより、着色樹脂微粒子粉末を得た。得られた着色樹脂微粒子粉末の体積中位粒径( $D_{50}$ )は5.0 μmであった。

10

20

30

40

50

次に、得られた着色樹脂微粒子粉末100重量部に対して0.2重量部の疎水性シリカ（TS530、ワッカーケミー社製、個数平均粒子径：8nm）を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して外添し、シアントナーとした。得られたシアントナーの体積中位粒径（ $D_{50}$ ）は5.0 $\mu\text{m}$ であった。

得られたシアントナーの評価結果を表5及び6に示す。

【0082】

【表5】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
混合ポリエステル分散液(g)	BA = 500	BB = 500	BC = 500	BD = 500	BE = 500	BF = 500
融点(°C)	116.5	115.9	119	114.1	115.6	107.7
ガラス転移温度(°C)	60.5	60.3	61.3	57.7	60.1	58.5
D $\times$ a/C	0.18	0.16	0.26	0.08	0.06	0.01
保存安定性	a	a	a	b	c	d
帯電安定性	0.97	0.92	0.87	0.94	0.84	0.82

表5

【0083】

10

20

30

40

【表 6】

表6	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
混合ポリエステル又は ポリエステルの分散液(g)	BA-2 = 500	BA-3 = 500	BA-4 = 500	CA = 500	CB = 500	CE = 500	CF = 500	A/AA = 150/350	E/AA = 150/350	F/AA = 150/350
融点(°C)	111.7	108.5	118.2	117.3	117	116.8	109.4	117.5	117.3	110.7
ガラス転移温度(°C)	61.5	62.2	58	60.6	60.7	60.3	59.5	63.4	61	60.3
D <sub>x</sub> a/C	0.38	0.55	0.09	0.26	0.24	0.08	0.03	0.91	0.84	0.79
保存安定性	b	b	c	a	a	c	d	b	c	c
帯電安定性	0.84	0.72	0.98	0.94	0.86	0.79	0.73	0.62	0.57	0.42

10

20

30

40

## 【0084】

[実施例10] (コアシェル粒子を含むトナー)

上記製造例により製造した混合ポリエステル分散液 BA = 500 g、着色剤分散液 20 g、ワックス分散液 5 g、荷電制御剤分散液 7 g、及びカチオン性界面活性剤(サニゾール B 50、花王株式会社製) 1.5 g を、丸型のステンレス製フラスコ中でホモジナイザーを用いて混合し、分散させた後、加熱用オイルバス中でフラスコ内を攪拌しながら 48 まで加熱した。さらに、48 で 1 時間保持した後、体積中位平均粒径が 5.1 μm の

50

凝集粒子が形成されていることが確認された。その後ポリエステル分散液 AA を 50 g 加え、攪拌して分散させることにより、カプセル化したコアシェル粒子である凝集粒子を得た。

コアシェル凝集粒子が形成された凝集粒子分散液に、アニオン性界面活性剤(ペレックス SS-L、花王株式会社製) 3 g を添加した後、前記ステンレス製フラスコに還流管を装着し、攪拌を継続しながら、0.1 / min の速度で 80 まで加熱し、5 時間保持して、凝集粒子を合一し、融合させた。その後、冷却し、融合粒子をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、乾燥させることにより、得られた着色樹脂微粒子粉末の体積中位粒径( $D_{50}$ )は 5.0  $\mu\text{m}$ であった。

次に、得られた着色樹脂微粒子粉末を実施例 1 と同様に行いシアントナーとした。得られたシアントナーの体積中位粒径( $D_{50}$ )は 5.3  $\mu\text{m}$ であった。

得られたシアントナーの評価結果を表 7 に示す。

【0085】

【表 7】

表 7

		実施例 10
(混合)ポリエステル分散液(g)		(BA = 500) + AA50
評 価	融点(°C)	117.3
	ガラス転移温度(°C)	60.8
	$D \times a / C$	0.19
	保存安定性	a
	帯電安定性	0.95

【産業上の利用可能性】

【0086】

本発明の電子写真用トナーは、定着性、保存安定性及び帯電安定性に優れるため、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像等に好適に用いることができる。



---

フロントページの続き

- (72)発明者 久保 貴史  
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内
- (72)発明者 水畑 浩司  
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内
- (72)発明者 村田 将一  
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開2008-116568(JP,A)  
特開2005-300867(JP,A)  
特開2005-321747(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G 9/087